

51

Int. Cl. 2:

**C 08 F 120/56**

B 01 F 17/44

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**Behördeneigenthum**

**DT 25 54 082 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 25 54 082**

21

Aktenzeichen: P 25 54 082.3

22

Anmeldetag: 2. 12. 75

43

Offenlegungstag: 23. 6. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

**Bezeichnung:** Herstellung von stabilen Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamidpolymerisaten

61

**Zusatz zu:** P 24 55 287.2

71

**Anmelder:** BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

**Erfinder:** Schenck, Hans-Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Krapf, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6711 Hessheim;  
Oppenlaender, Knut, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

**DT 25 54 082 A 1**

65703-271-1-1010

6. 77 709 825/816

10/80 ...

Patentanspruch

2554082

Verwendung von Verbindungen, die man durch Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 zu Glycidyläthern und Reaktion der Glycidyläther mit mehrwertigen Alkoholen, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten oder deren Monoäther mit Fettalkoholen, die 10 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, im Molverhältnis Glycidyläther zu Alkohol wie 1 : 0,5 bis 6,0 in Gegenwart von Säuren oder Basen gemäß Patent .. .. . (Patentanmeldung P 24 55 287.2) erhält, als Wasser-in-Öl-Emulgator bei der Herstellung von sedimentationsstabilen Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamidpolymerisaten durch Polymerisieren einer Wasser-in-Öl-Emulsion einer wäßrigen Acrylamidlösung, die gegebenenfalls andere wasserlösliche äthylenisch ungesättigte Monomeren enthält, in einem hydrophoben organischen Dispersionsmedium.

BASF Aktiengesellschaft *A*

709825/0816

ORIGINAL INSPECTED

6700 Ludwigshafen, den 1.12.1975

Herstellung von stabilen Wasser-in-Öl-Dispersionen  
von Acrylamidpolymerisaten

Zusatz zu Patent .. .. . (Patentanmeldung P 24 55 287.2)

Das Patent .. .. . (P 24 55 287.2) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulgatoren und ist dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 zu Glycidyläthern umsetzt und die erhaltenen Glycidyläther mit mehrwertigen Alkoholen, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten oder deren Monoäther mit Fettalkoholen, die 10 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, im Molverhältnis Glycidyläther zu Alkohol wie 1 : 0,5 bis 6,0 in Gegenwart von Säuren oder Basen umsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen, die man durch Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 zu Glycidyläthern und Reaktion der Glycidyläther mit mehrwertigen Alkoholen, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten oder deren Monoäther mit Fettalkoholen, die 10 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, im Molverhältnis Glycidyläther zu Alkohol wie 1 : 0,5 bis 6,0 in Gegenwart von Säuren oder Basen gemäß Patent .. .. . (Patentanmeldung P 24 55 287.2) erhält, als Wasser-in-Öl-Emulgator bei der Herstellung von sedimentationsstabilen Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamidpolymerisaten durch Polymerisieren einer Wasser-in-Öl-Emulsion einer wäßrigen Acrylamidlösung, die gegebenenfalls andere wasserlösliche äthylenisch ungesättigte Monomeren enthält, in einem hydrophoben organischen Dispersionsmedium.

709825/0816

461/75

- 2 -

. 3.

Die Herstellung von Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamidpolymerisaten ist beispielsweise aus der DT-PS 10 89 173 und aus der DT-OS 22 26 143 bekannt. Als Emulgiermittel werden beispielsweise Hexadecylnatriumphthalat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonostearat und Acetylstearylnatriumphthalat genannt. Mit Hilfe dieser Emulgiermittel ist es jedoch nicht möglich, durch Polymerisieren einer Wasser-in-Öl-Emulsion einer wäßrigen Acrylamidlösung oder einer Lösung von Acrylamid mit einem sauren oder basischen Comonomeren, in allen Fällen stabile, weitgehend koagulatfreie Wasser-in-Öl-Dispersionen der Polymerisate herzustellen. Man muß vielmehr den Emulgator auf die jeweils verwendete Monomerenkombination abstimmen, um einigermaßen stabile Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamidpolymerisaten herstellen zu können. Bereits ein Gehalt von einigen Gewichtsprozent eines Koagulats wirkt sich ungünstig auf die Verwendung der Wasser-in-Öl-Dispersionen von Polyacrylamiden aus, besonders beim Einsatz der Dispersionen bei der Papierherstellung.

Dagegen ist es bei Einsatz der gemäß Erfindung zu verwendenden Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Dispersionen von Polyacrylamiden möglich, stabile und koagulatfreie Acrylamiddispersionen mit Hilfe einer einzigen Substanz als Emulgiermittel herzustellen. Man ist nicht mehr gezwungen, für unterschiedliche Monomerenkombinationen auch unterschiedliche, geeignete Emulgatoren auszuwählen.

Die Herstellung der geeigneten Emulgatoren wird im Hauptpatent ... .. (Patentanmeldung P 24 55 287.2) beschrieben, auf das hier bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden als Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Dispersionen von Homo- und Copolymerisaten des Acrylamids eingesetzt. Die für das Herstellungsverfahren geeigneten, mit Acrylamid copolymerisierbaren Verbindungen sind in Wasser löslich und haben eine äthylenisch ungesättigte Doppelbindung, z.B. Ester von Aminoalkoholen der Acrylsäure oder Methacrylsäure, sowie Mischungen der genannten Monomeren, Amide der Acrylsäure oder Methacryl-

709825/0816

ORIGINAL INSPECTED 3 -

## .4.

säure mit Diaminen, Methacrylamid, Alkali- oder Ammoniumsalze von Vinylbenzylsulfonaten, Alkali- oder Ammoniumsalze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure und Vinylsulfonsäure. Die Ester von Aminoalkoholen der Acrylsäure oder Methacrylsäure und Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure werden in neutralisierter oder quaternisierter Form der Polymerisation unterworfen. Weitere geeignete äthylenisch ungesättigte, wasserlösliche Monomeren sind in den US-Patentschriften 3,418,237, 3,259,570 und 3,171,805 angegeben. Die Acrylamidcopolymerisate enthalten bis zu 90 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 75 Gew.% eines Comonomeren oder einer Mischung von mehreren Comonomeren.

Um Wasser-in-Öl-Dispersionen herzustellen, löst man Acrylamid bzw. Mischungen aus Acrylamid mit einem oder mehreren Comonomeren in Wasser und emulgiert dann die wäßrige Phase in einem hydrophoben organischen Dispersionsmedium in Gegenwart der erfindungsgemäß einzusetzenden Wasser-in-Öl-Emulgiermittel. Als hydrophobes organisches Dispersionsmedium kann man diejenigen Flüssigkeiten verwenden, die beispielsweise in der DT-PS 1 089 173 beschrieben sind, wie aromatische, flüssige Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol und Xylol, Perchloräthylen und aliphatische, flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinöle. Im allgemeinen verwendet man gesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt in dem Bereich von 120 bis 350°C liegt. Man kann reine Kohlenwasserstoffe und auch Mischungen von 2 oder mehreren Kohlenwasserstoffen einsetzen. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, das bis zu 20 Gew.% Naphthene enthält. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind dabei n- und i-Paraffine. Die Siedegrenzen des Gemisches betragen 192 bis 254°C (bestimmt nach ASTM D-1 078/86).

Zusätzlich zu den gemäß Erfindung einzusetzenden Wasser-in-Öl-Emulgiermitteln kann man die Wasser-in-Öl-Dispersion von Polyacrylamiden in Gegenwart eines Netzmittels herstellen, dessen HLB-Wert über 10 beträgt. Unter HLB-Wert versteht man die hydrophile-lipophile Balance des Emulgators, d.h. das Gleichgewicht der Größe und Stärke der hydrophilen und der lipophilen

709825/0816

- 4 -

ORIGINAL INSPECTED

## . 5 .

Gruppen des Emulgators. Eine Definition dieses Begriffes findet man beispielsweise in "Das Atlas HLB-System", Atlas Chemie GmbH, EC 10 G Juli 1971 und in Classification of Surface Active Agents by "HLB", W.C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemist, Seite 311 (1950).

Geeignete Netzmittel mit einem HLB-Wert über 10 sind beispielsweise Äthoxylierte Alkylphenole, Dialkylester von Natriumsulfosuccinaten, bei der die Alkylgruppe mindestens 3 Kohlenstoffatome hat, Seifen, die sich von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, Alkalisalze von Alkyl- oder Alkenylsulfaten mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise verwendet man Äthoxylierte Nonylphenole mit einem Äthoxylierungsgrad von 6 bis 20, Äthoxylierte Nonylphenolformaldehydharze, deren Äthoxylierungsgrad 2 bis 20 beträgt, Dioctylester von Natriumsulfosuccinaten und Octylphenol Polyäthoxyäthanol.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren werden in einer Menge von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die gesamte Dispersion, eingesetzt. Die genannten Netzmittel mit einem HLB-Wert über 10 können, bezogen auf die gesamte Dispersion, in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% vorhanden sein.

Die Monomeren werden in Gegenwart der üblichen Polymerisationsinitiatoren polymerisiert, beispielsweise verwendet man Peroxide, wie Benzoylperoxid und Lauroylperoxid, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Azoverbindungen, wie Azoisobutyronitril, und Redoxkatalysatoren. Die Polymerisationstemperatur ist abhängig von dem verwendeten Polymerisationsinitiator und kann in weitem Bereich schwanken, beispielsweise in dem Bereich von 5 bis 120°C. In der Regel polymerisiert man unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 40 und 80°C, wobei man für eine gute Durchmischung der Komponenten sorgt. Die Monomeren werden praktisch vollständig polymerisiert.

Die Molekulargewichte der erhaltenen Acrylamid-Polymerisate können ebenfalls in einem weiten Bereich schwanken. Sie liegen zwischen 10.000 und 25.000.000, vorzugsweise zwischen 1.000.000 und 10.000.000. Die fertige Wasser-in-Öl-Dispersion besteht

709825/0816

GUTSCHMIDT PATENT

6.

zu 40 bis 85 % aus einer wäßrigen Phase. Die wäßrige Phase enthält praktisch das gesamte Polymerisat. Die Konzentration des Polymerisates in der wäßrigen Phase beträgt 20 bis 60 Gewichtsprozent. Die kontinuierliche äußere Phase der Wasser-in-Öl-Polymerdispersion, nämlich die flüssigen Kohlenwasserstoffe und die Wasser-in-Öl-Emulgatoren, ist zu 15 bis 60 Gew.% am Aufbau der gesamten Dispersionen beteiligt.

Die Wasser-in-Öl-Dispersionen von Acrylamid-Polymerisaten werden beispielsweise als Flockungshilfsmittel zur Klärung von wäßrigen Systemen, bei der Papierherstellung, bei der Behandlung von Abwässern, als Dispergiermittel und Schutzkolloid für Bohrschlämme und als Hilfsmittel bei der Sekundärförderung von Erdöl in Flutwässern verwendet. In allen Fällen benötigt man sehr verdünnte Lösungen, so daß die gemäß Erfindung hergestellten Wasser-in-Öl-Dispersionen mit Wasser verdünnt werden. Es ist ein deutlicher anwendungstechnischer Vorteil, wenn man dabei von koagulatfreien, sedimentationsstabilen Dispersionen ausgehen kann.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 5 %-iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C gemessen; dabei bedeutet  $K = k \cdot 10^3$ .

#### Beispiel 1

Herstellung einer Wasser-in-Öl-Dispersion eines Acrylamidhomopolymerisats

In einem mit Rührer, Thermometer und einem Stickstoff Ein- und -Auslass versehenen Behälter mischt man folgende Komponenten:

344 Teile eines Gemisches aus 84 % gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und 16 % naphthenischen Kohlenwasserstoffen

709825/0816

(Siedepunkt der Mischung 192 bis 254°C und 56 Teile des Umsetzungsprodukts aus Oleylglycidyläther und Glycerin, das gemäß Beispiel 1 des Hauptpatentes hergestellt wurde.

Nachdem man die Komponenten gut durchgemischt hat, setzt man eine Lösung von 213 Teilen Acrylamid in 387 Teilen Wasser zu und emulgiert die wäßrige Phase in dem Kohlenwasserstofföl. Man leitet dann 30 Minuten lang Stickstoff über die Mischung und erhitzt sie dann innerhalb von 15 Minuten auf eine Temperatur von 60°C. Bei dieser Temperatur setzt man eine Lösung von 0,212 Teilen 2,2-Azo-bis-isobutyronitril in wenig Aceton zu. Nachdem man die Mischung 3 Stunden unter Rühren auf einer Temperatur von 60°C gehalten hat, ist die Polymerisation beendet. Man erhält eine koagulatfreie, Wasser-in-Öl-Polymerisatdispersion, die im Verlauf der Zeit die Sedimentation einer polymerreicheren, unteren Phase erkennen lässt, die jedoch durch leichtes Bewegen der Dispersion wieder ohne weiteres redispergiert werden kann.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 9

Das Beispiel 1 wird mehrmals wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß man jedesmal anstelle des Umsetzungsprodukts aus Oleylglycidyläther und Glycerin einen bekannten Wasser-in-Öl-Emulgator verwendet. In der Tabelle 1 sind die jeweils eingesetzten Emulgatoren sowie die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Wie aus der Tabelle deutlich hervorgeht, ist es mit keinem der dem Stand der Technik entsprechenden Wasser-in-Öl-Emulgatoren möglich, ohne Koagulation der Dispersion die gewünschten Wasser-in-Öl-Polyacrylamiddispersionen herzustellen.



Tabelle 1

| Beispiel            | Wasser-in-Öl-Emulgator                                       | Verhalten bei der Polymerisation | Stabilität der erhaltenen Dispersion    | K-Wert des Polymeren |
|---------------------|--|----------------------------------|---|----------------------|
| 1                   | Oleylhydroxyalkyläther des Glycerins                         | gut                              | gut schwache Sedimentation koagulatfrei | 222                  |
| Vergleichsbeispiele |  |                                  |   |                      |
| 1                   | Sorbitanmonooleat gemäß DT-PS 1 089 173                      | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 2                   | Sorbitanmonostearat gemäß DT-PS 1 089 175                    | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 3                   | Oleylalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                     | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 4                   | Talgfettalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                  | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 5                   | Natriumsalz des Monohexadecylphthalats gemäß DT-PS 1 089 173 | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 6                   | Cetylstearyl-natriumphthalat gemäß DT-PS 1 089 173           | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 7                   | Lecithin A   | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 8                   | Lecithin B   | koaguliert                       | -                                       | -                    |
| 9                   | Lecithin C   | koaguliert                       | -                                       | -                    |

709825/0816

Beispiel 2

. 4 .

Herstellung einer Wasser-in-Öl-Dispersion eines Polymerisates aus Acrylamid und Natriumacrylat

In einem mit Rührer, Thermometer und einem Stickstoff Ein- und -Auslass versehenen Behälter mischt man folgende Komponenten:

344 Teile einer Mischung aus 84 % gesättigten Kohlenwasserstoffen und 16 % naphthenischen Kohlenwasserstoffen (Siedepunkt der Mischung 192 bis 254°C und 52 Teile des Umsetzungsprodukts aus Oleylglycidyläther und Glycerin (hergestellt gemäß Beispiel 1 des Hauptpatents). Dann fügt man eine Lösung aus 74 Teilen Acrylamid und 104 Teilen Acrylsäure in 363 Teilen Wasser zu, deren pH-Wert mit 58 Teilen Natriumhydroxyd auf 7 eingestellt ist und emulgiert die wäßrige Lösung in dem Kohlenwasserstofföl. Dann leitet man 30 Minuten lang Stickstoff über die Mischung und erhitzt sie innerhalb von 15 Minuten auf eine Temperatur von 60°C. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0,212 Teilen 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril in wenig Aceton zugesetzt. Nachdem man die Mischung 3 Stunden bei einer Temperatur von 60°C gerührt hat, ist die Polymerisation beendet. Man erhält eine koagulatfreie, Wasser-in-Öl-Polymerisatdispersion, die im Verlauf der Zeit die Sedimentation einer polymerreicheren unteren Phase erkennen läßt. Die sedimentierte Phase kann jedoch durch leichtes Bewegen der Dispersion ohne weiteres redispergiert werden.

Vergleichsbeispiele 10 bis 18

Anstelle des erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgators (Umsetzungsprodukt aus Oleylglycidyläther und Glycerin) werden bekannte Wasser-in-Öl-Emulgatoren für die Herstellung von Wasser-in-Öl-Dispersionen des Acrylamidcopolymerisates verwendet. Die Polymerisationsbedingungen entsprechen dem Beispiel 2, die jeweils eingesetzten Emulgatoren sowie die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Tabelle zeigt, daß es mit keinem der dem Stand der Technik entsprechenden Emulgatoren gelang, Wasser-in-Öl-Polymerisatdis-

709825/0816

- 8 -

- 10 -

persionen ohne Koagulat zu erhalten, während dies mit dem er-  
findungsgemäß einzusetzenden Wasser-in-Öl-Emulgator gelang.

709825/0816

- 10 -

Tabelle 2

| Beispiel            | W/O Emulgatortyp   | Verhalten bei der Polymerisation | Stabilität der erhaltenen Dispersion | K-Wert des Polymeren |
|---------------------|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 2                   | Oleylhydroxyalkyläther des Glycerins                         | gut                              | gut Sedimentation                    | 250                  |
| Vergleichsbeispiele |  |                                  |                                      |                      |
| 10                  | Sorbitanmonooleat gemäß DT-PS 1 089 173                      | Wandbelag viel Koagulat          | Sedimentation                        | 227                  |
| 11                  | Sorbitanmonostearat gemäß DT-PS 1 089 173                    | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 12                  | Oleylalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                     | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 13                  | Talgfettalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                  | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 14                  | Natriumsalz des Monohexadecylphthalats gemäß DT-PS 1 089 173 | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 15                  | Cetylstearyltri-natriumphthalat gemäß DT-PS 1 089 173        | gut, jedoch 3 % Koagulat         | Sedimentation                        | -                    |
| 16                  | Lecithin A   | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 17                  | Lecithin B   | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 18                  | Lecithin C   | koaguliert                       | -                                    | -                    |

709825/0816

- 11 -

2554082  
O.Z. 31 705

- 28 -

m.

Beispiel 3

12.

Herstellung einer Wasser-in-Öl-Dispersion eines Copolymerisats aus 25 % Acrylamid und 75 % Acryloxiäthyl-diäthylammoniumsulfat in einem mit Rührer, Thermometer und einem Stickstoff Ein- und -Auslass versehenen Behälter mischt man folgende Komponenten: 344 Teile einer Mischung aus 84 % gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und 16 % naphthenischen Kohlenwasserstoffen (Siedepunkt der Mischung 192 bis 154°C) und 62 Teile des Umsetzungsprodukts aus Oleylglycidyläther und Glycerin (hergestellt gemäß Beispiel 1 des Hauptpatents). Zu dieser Mischung gibt man eine Lösung von 73,5 Teilen Acrylamid und 171 Teilen Diäthylaminoäthylacrylat in 303 Teilen Wasser hinzu, deren pH-Wert mit 52 Teilen Schwefelsäure auf 3 eingestellt ist. Unter gutem Rühren wird die organische Phase mit der wässrigen Phase gemischt, so daß man eine Wasser-in-Öl-Emulsion erhält. Man leitet dann 30 Minuten lang Stickstoff über die Emulsion und erhitzt sie innerhalb von 15 Minuten auf eine Temperatur von 60°C. Bei dieser Temperatur werden dann 0,212 Teile 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril in Aceton zugesetzt. Nachdem man die Temperatur der Mischung 3 Stunden lang auf 60°C gehalten hat, ist die Polymerisation beendet. Es resultiert eine koagulatfreie Wasser-in-Öl-Dispersion, bei der sich nach einiger Zeit eine polymerreichere untere Phase bildet, die jedoch durch leichtes Bewegen der Dispersion redispergiert werden kann.

Vergleichsbeispiele 19 bis 27

Das Beispiel 3 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß man an Stelle des Umsetzungsprodukts des Oleylglycidyläthers mit Glycerin die gleiche Menge derjenigen Emulgatoren einsetzt, die üblicherweise zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Dispersionen verwendet werden. Die dabei eingesetzten Emulgatoren und die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, gelang es mit keinem der dem Stand der Technik entsprechenden Emulgatoren, koagulatfreie Wasser-in-Öl-Polymerisatdispersionen herzustellen, während dies überraschenderweise mit dem im Beispiel 3 eingesetzten Emulgator möglich war.

709825/0816

Tabelle 3

| Beispiel           | Wasser-in-Öl-Emulgatorotyp                                   | Verhalten bei der Polymerisation | Stabilität der erhaltenen Dispersion | K-Wert des Polymeren |
|--------------------|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| 3                  | Oleylhydroxyalkyläther des Glycerins                         | gut                              | gut Sedimentation ohne Koagulat      | -                    |
| Vergleichsbeispiel |  |                                  |                                      |                      |
| 19                 | Sorbitanmonooleat gemäß DT-PS 1 089 173                      | gut                              | mittel Sedimentation 2 % Koagulat    | 142                  |
| 20                 | Sorbitanmonostearat gemäß DT-PS 1 089 173                    | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 21                 | Oleylalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                     | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 22                 | Talgfettalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                  | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 23                 | Natriumsalz des Monohexadecylphthalats gemäß DT-PS 1 089 173 | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 24                 | Cetylstearylatriumphthalat gemäß DT-PS 1 089 173             | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 25                 | Lecithin A   | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 26                 | Lecithin B   | koaguliert                       | -                                    | -                    |
| 27                 | Lecithin C   | koaguliert                       | -                                    | -                    |

13.

709825/0816

- 13 -

Beispiel 4

. 14.

Herstellung einer Wasser-in-Öl-Dispersion eines Acrylamid-homopolymerisats

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch zusammen mit dem gemäß Erfindung zu verwendenden Emulgator noch 10 Teile eines mit 8 bis 12 Mol Äthylenoxid umgesetzten Nonylphenols ein. Man erhält eine koagulatfreie, weitgehend sedimentationsstabile Wasser-in-Öl-Polyacrylamiddispersion.

Vergleichsbeispiele 28 bis 36

Das Beispiel 4 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß anstelle des erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgators diejenigen Emulgatoren verwendet werden, die in der Tabelle 4 angegeben sind. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 4 zusammengestellt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß es außer mit Sorbitanmonooleat mit keinem der dem Stand der Technik entsprechenden Emulgatoren gelang, koagulatfreie Wasser-in-Öl-Polyacrylamiddispersionen zu erhalten. Nachteilig bei der Verwendung von Sorbitanmonooleat ist jedoch die Tatsache, daß die Dispersion stark sedimentiert. Der Einsatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgators erhält man dagegen eine koagulatfreie und sedimentationsstabile Dispersion.

709825/0816

Tabelle 4

| Beispiel            | Wasser-in-Öl-Emulgator                                       | Verhalten bei der Polymerisation | Stabilität der erhaltenen Dispersion  | K-Wert des Polymeren |
|---------------------|--|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 4                   | Oleylhydroxyalkyläther des Glycerins                         | gut                              | gut, keine Sedimentation              | 231                  |
| Vergleichsbeispiele |  |                                  |                                       |                      |
| 28                  | Sorbitanmonooleat gemäß DT-PS 1 089 173                      | gut                              | Sedimentation                         | 239                  |
| 29                  | Sorbitanmonostearat gemäß DT-PS 1 089 173                    | gut                              | erstarrt zu einer Paste<br>koaguliert | -                    |
| 30                  | Oleylalkohol mit 2 Äthylennoxid umgesetzt                    | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 31                  | Talgfettalkohol mit 2 Äthylennoxid umgesetzt                 | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 32                  | Natriumsalz des Monohexadecylphthalats gemäß DT-PS 1 089 173 | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 33                  | Cetylstearyltriäthylphthalat gemäß DT-PS 1 089 173           | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 34                  | Lecithin A   | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 35                  | Lecithin B   | koaguliert                       | -                                     | -                    |
| 36                  | Lecithin C   | koaguliert                       | -                                     | -                    |

709825/0816



Beispiel 5

• 16.

Herstellung einer Wasser-in-Öl-Dispersion eines Copolymerisates aus 35 % Acrylamid und 65 % Natriumacrylat

Das Beispiel 2 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man zu dem erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgator noch zusätzlich 10 Teile eines mit 8 bis 12 Mol Äthylenoxid umgesetzten Nonylphenols zugibt. Man erhält dann eine koagulatfreie, weitgehend sedimentationsstabile Wasser-in-Öl-Polymerisatdispersion.

Vergleichsbeispiele 37 bis 45

Das Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch wird der erfindungsgemäß zu verwendende Emulgator durch die in der Tabelle 5 angegebenen Wasser-in-Öl-Emulgatoren, die Stand der Technik sind, ersetzt. In der Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zum Beispiel 5 zusammengestellt. Mit keinem der üblichen Emulgatoren war es möglich, die gewünschten Wasser-in-Öl-Polymerisatdispersionen koagulatfrei zu erhalten, während dies überraschenderweise mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgator möglich war.

709825/0816

Tabelle 5

| Beispiel            | Wasser-in-öl-Emulgatortyp                                    | Verhalten bei der Polymerisation | Stabilität der erhaltenen Dispersion          | K-Wert des Polymeren |
|---------------------|--|----------------------------------|---|----------------------|
| 5                   | Oleylhydroxyalkyläther des Glycerins                         | gut                              | gut, schwache Sedimentation<br>koagulatfrei   | 243                  |
| Vergleichsbeispiele |  |                                  |   |                      |
| 37                  | Sorbitanmonooleat gemäß DT-PS 1 089 173                      | gut                              | gut, schwache Sedimentation<br>2 % Koagulat   | 209                  |
| 38                  | Sorbitanmonostearat gemäß DT-PS 1 089 173                    | gut                              | koaguliert                                    | -                    |
| 39                  | Oleylalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                     | koaguliert                       | -   | -                    |
| 40                  | Talgfettalkohol mit 2 Äthylenoxid umgesetzt                  | koaguliert                       | -   | -                    |
| 41                  | Natriumsalz des Monohexadecylphthalats gemäß DT-PS 1 089 173 | koaguliert                       | -   | -                    |
| 42                  | Cetylstearyl-natriumphthalat gemäß DT-PS 1 089 173           | koaguliert                       | -   | -                    |
| 43                  | Lecithin A   | koaguliert                       | -   | -                    |
| 44                  | Lecithin B   | gut                              | gut, schwache Sedimentation<br>1,5 % Koagulat | 254                  |
| 45                  | Lecithin C   | koaguliert                       | -   | -                    |

709825/0816

• 1P.

Die vorstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, daß es lediglich mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Wasser-in-Öl-Emulgatoren gelingt, jeweils bei den drei stark verschieden voneinander zusammengesetzten Copolymerisaten gleichzeitig koagulatfreie Wasser-in-Öl-Dispersionen zu erhalten. Diese Aussage gilt sowohl für die alleinige Verwendung der gemäß Erfindung einzusetzenden Wasser-in-Öl-Emulgatoren als auch für die Herstellung der Dispersionen, die unter Mitverwendung eines Netzmittels eines höheren HLB-Werts hergestellt werden, wobei sedimentationsstabilere Dispersionen erhalten werden.

709825/0816

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**